

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-164116

(43)Date of publication of application : 08.10.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/14
C08G 63/08

(21)Application number : 56-050276

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.04.1981

(72)Inventor : WATANABE MASAHARU
OKITSU KIYOSHI

(54) MODIFIED EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: A prim. hydroxyl group-containing modified epoxy resin having excellent flexibility and excellent reactivity with a crosslinking agent, prepared by a ring opening polymerization of ϵ -caprolactone and the hydroxyl groups of an epoxy resin.

CONSTITUTION: A prim. hydroxyl group-containing modified epoxy resin having excellent flexibility and excellent reactivity with a crosslinking agent is prepared by reacting 3W95pts.wt. ϵ -caprolactone with 97W5pts.wt. hydroxyl group-containing epoxy resin to subject ϵ -caprolactone and the sec. hydroxyl groups of the epoxy resin to a ring opening polymerization. Heretofore, a hydroxy group-containing epoxy resin has had a drawback that because its hydroxyl groups are secondary, the reactivity with a crosslinking agent is poor, high temperatures are required for baking crosslinking and the weather resistance is poor. However, by this ring opening polymerization of ϵ -caprolactone, appropriate flexibility is obtained, the hydroxyl groups are converted into highly reactive prim. hydroxyl groups and the reaction with a crosslinking agent is facilitated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

AN 1983:90444 CAPLUS
 DN 98:90444
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Modified epoxy resins
 PA Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08G059-14; C08G063-08
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 57164116	A	19821008	JP 1981-50276	19810403
	JP 62001607	B	19870114		
PRAI	JP 1981-50276		19810403		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 57164116	IC	C08G059-14; C08G063-08
	IPCI	C08G0059-14; C08G0059-00 [C*]; C08G0063-08; C08G0063-00 [C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-00 [I,A]; C08G0059-14 [I,A]; C08G0063-00 [I,C*]; C08G0063-00 [I,A]; C08G0063-08 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0067-00 [I,C*]; C08L0067-00 [I,A]

AB OH-containing epoxy resins (5-97 parts) react with 3-95 parts ε-caprolactone to give the title resins. E.g., reaction of 100 parts Araldite 6097 (m. 130°) for 5 h at 180° with 111 parts ε-caprolactone and 0.011 part Ti(Obu)₄ gave a solid resin (m. 81-85°, OH value 179 KOH mg/g, and epoxy equivalent 5070).

ST caprolactone grafting epoxy resin; bisphenol epichlorohydrin copolymer caprolactone; ring opening polymn caprolactone epoxy

IT Ring cleavage
 (polymerization and, of caprolactone with hydroxy-containing epoxy resin)

IT Ring cleavage catalysts
 (tetra-Bu titanate, for polymerization of caprolactone with hydroxy-containing epoxy resin)

IT Polymerization
 (graft, ring-opening, of caprolactone with hydroxy-containing epoxy resin)

IT Epoxy resins, reactions
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (hydroxy-containing, graft polymerization of caprolactone on)

IT Polymerization catalysts
 (ring-opening, tetra-Bu titanate, for caprolactone with hydroxy-containing epoxy resin)

IT 5593-70-4
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (catalysts, for ring-opening polymerization of caprolactone with hydroxy-containing epoxy resins)

IT 84740-39-6P
 RL: PREP (Preparation)
 (graft, preparation of, tetra-Bu titanate catalyst for)

DERWENT-ACC-NO: 1982-98481E

DERWENT-WEEK: 198246

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lactone-modified epoxy! resin - prepd. by reacting
hydroxyl gp.-contg. epoxy! resin with
epsilon-caprolactone

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM INDS LTD[DAIL]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0050276 (April 3, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 57164116 A</u>	October 8, 1982	N/A	005	N/A
JP 87001607 B	January 14, 1987	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 57164116A	N/A	1981JP0050276	April 3, 1981

INT-CL (IPC): C08G059/14, C08G063/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57164116A

BASIC-ABSTRACT:

Lactone-modified epoxy resin is obtd. by reacting 975 pts.wt. of an
epoxy-resin having a hydroxyl gp. with 395 pts.wt. of epsilon-caprolactone
thereby to perform ring-opening polymerisation of epsilon-caprolactone to the
sec. hydroxyl gp. of the epoxy resin.

Pref. OH-contg. epoxy resin includes diglycidyl ethers prepd. from
epichlorohydrin and bisphenol A, diglycidyl ethers prepd. from epichlorohydrin
and bisphenol F, and diglycidyl esters prepd. from polybasic acids and
epichlorohydrin. The polymerisation is pref. conducted at 100-240 (120-200)
deg.C. The reaction is pref. carried out by using 100-0.01 (500-0.2) ppm, of
a catalyst, e.g., stannous chloride, tetrabutyl titanate, tin octylate, etc.
Solvents are opt. used, but, in general, solvents having an ester linkage are
unsuitable.

The modified epoxy resin has flexibility and reactivity to crosslinking agents
due to the prim. hydroxyl gp.

TITLE-TERMS: LACTONE MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN PREPARATION REACT HYDROXYL
GROUP CONTAIN POLYEPOXIDE RESIN EPSILON CAPROLACTONE

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01D; A05-E02; A10-E07C;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0003 0004 0005 0013 0073 0151 0229 0230 1282 3183 1291 1373 3083
1405 1479 1601 3143 3148 1999 2020 2041 2043 2051 2063 2064 2065 2108 2116 2121
2148 2149 2150 2164 2172 2177 2198 2318 2493 2628
Multipunch Codes: 013 028 03- 034 035 037 038 04& 07& 08& 09& 143 144 15& 155
168 17& 175 195 199 220 221 222 226 231 239 261 262 263 278 292 293 316 336 344
348 355 359 400 473 551 56& 560 566 57& 679 689 693 720 726

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—164116

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/14
63/08

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J
7919—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月 8 日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 変性エポキシ樹脂

① 特 願 昭56—50276

② 出 願 昭56(1981)4月3日

⑦ 発 明 者 渡辺正治

大竹市玖波 6 丁目 8—2—105

⑧ 発 明 者 興津清

大竹市玖波 4 丁目 11—7—303

① 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

堺市鉄砲町 1 番地

④ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

変性エポキシ樹脂

2 特許請求の範囲

水酸基を有するエポキシ樹脂 97～8 重量部に、 ϵ -カプロラクトン 3～7 重量部を反応させ、エポキシ樹脂の水酸基に ϵ -カプロラクトンを開環重合させて得られたラクトン変性エポキシ樹脂。

3 発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ樹脂の第 2 級水酸基に ϵ -カプロラクトンを開環重合させることにより得られるすぐれた可塑性を有し、かつ架橋剤との反応性のすぐれた第 1 級水酸基を有する変性エポキシ樹脂に関する。

エポキシ樹脂、特にビスフェノール A とエピクロルヒドリンから製造されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は液状から高分子量の固体樹脂にいたるまで種々な品種が得られ、多岐な用途に用いられている。

低分子量の液状のものは、そのエポキシ基の反応性を利用し、ポリアミンやポリアミド樹脂と常温で硬化させ、接着剤、FRP、床材等に用いられ、多塩基酸無水物と加熱硬化させることにより注型品等、主として電気関係の用途に用いられている。一方、高分子量化したものは融点が 60～150℃ のもろい固体樹脂であり、末端エポキシ基の他に第 2 級の水酸基を有するため、その水酸基の反応を利用した種々なコーティングの分野に使用されている。例えば、不飽和脂肪酸でエステル化したエポキシエステルは空気乾燥、常温乾燥型塗料としたり、メラミン樹脂を架橋剤とする焼付塗料に、さらにはフェノール樹脂と組合せた珪用のコーティングに利用されている。

また粉体にして、プロクタドイソシアネートを混合することによりエポキシ系粉体塗料にも使われている。またカチオン電着塗料等にも利用されている。

このように多くの用途に利用されているにも

かわらず、かたくて、もろく、かつ水酸基が第2級のため、水酸基と反応する架橋剤との反応性がわるく、純付架橋に高温を必要とすること、さらには、耐候性が悪いという種々の欠点があつた。

本発明者等らは、かかるエポキシ樹脂の欠点を改良し、エポキシ樹脂の可能性をさらに拡げんと鋭意研究した結果、エポキシ樹脂の第2級水酸基にε-カプロラク톤を開環重合させることにより、かたくてもろいエポキシ樹脂に適度の可撓性が付与され、同時に反応性の悪い第2級水酸基はポリカプロラク톤の反応性の大きい第1級水酸基となり、しかも、剛直なエポキシ樹脂骨格から離れたところに第1級水酸基が存在するため、架橋剤と反応が進みやすいことを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は水酸基を有するエポキシ樹脂97〜5重量部の水酸基に対しε-カプロラク톤5〜95重量部を開環重合させることによつて得られるラクトン変性エポキシ樹脂を提

供するものである。

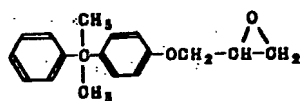
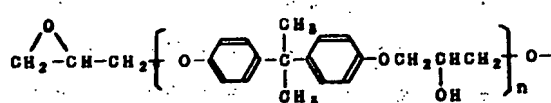
従来、エポキシ樹脂に可撓性を付与する手段として長鎖脂肪酸をエステル化することが行なわれているが、架橋剤と反応する水酸基は第2級のままであり、かつ、エステル化によつて、水酸基の数は減少する。

また、エポキシ樹脂の末端エポキシ基を利用し、可撓性のあるポリエステルポリオールやポリカプロラクトンポリオール、ポリアミド樹脂で変性することも行なわれているが、架橋反応に用いられる水酸基はやはり反応性の悪い第2級水酸基である。

それらに較べ本発明の樹脂は、エポキシ樹脂に可撓性と第1級水酸基を同時に付与されている点で、エポキシ樹脂の用途をさらに拡大するだけでなく、架橋剤との硬化反応が従来より低温で進行するための省エネルギーにも役立つものである。

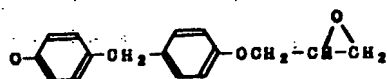
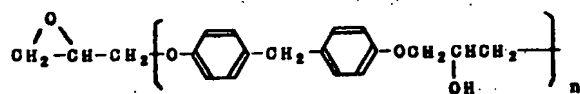
本発明に用いる水酸基を有するエポキシ樹脂としてはエピクロルヒドリンとビスフェノール

Aから製造される次の構造を有するジグリシジルエーテル



n = 1 以上

あるいはエピクロルヒドリンとビスフェノールFから製造される次の構造を有するジグリシジルエーテル



n = 1 以上

あるいは多塩基酸とエピクロルヒドリンから合成されるジグリシジルエステル等を用いることができる。

ε-カプロラク톤はシクロヘキサノンを通してバイヤービリカー反応によつて酸化することにより工業的に製造されている。本発明に於てはε-カプロラク톤以外のラクトン類あるいはラクタム類を共重合させることもできる。

本発明のラクトン変性エポキシ樹脂に占めるエポキシ樹脂の割合は合計100重量部中97〜5重量部、好ましくは95〜30重量部を用いる。その理由は多すぎる場合は目的とする充分な可撓性を得ることができず、反対に少なすぎる場合は樹脂が柔かくなりすぎるからである。

エポキシ樹脂の第2級水酸基へのε-カプロラク톤の開環重合は100〜240℃、好ましくは120〜200℃で行なう。

100℃より低い場合は反応速度が小さく、また240℃より高い場合はε-カプロラク톤が沸騰し反応系外に逃げてしまうからである。

この反応には触媒を用いることが好ましい。触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物、さらに塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ等を用いることができる。

特に分子量分布のせまいものを得たいときは塩化第1スズを用いるのが好ましい。使用量は反応温度によつて異なるが、一般には1000 ppmから0.01 ppm、好ましくは500 ppm～0.2 ppmを用いる。

反応は無溶剤で行なつてもよいし、トルエン、キシレン等の活性水素を持たない溶媒中で行なつてもよい。但し、エステル結合を有する溶媒は一般に好ましくない。なぜなら、反応中にポリカプロラクトンのエステル基とエステル交換反応を起し、エポキシ樹脂に結合していないポリカプロラクトンが生成するおそれがあるからである。

を配合したり、ブロックイソシアネートを配合して、水性焼付塗料や電着塗料としても応用することができる。

本発明のラクトン変性エポキシ樹脂について以下例を挙げて説明するが、これらによつて本発明を限定するものではない。

例中、部は重量部を意味する。

実施例 1

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4ツ口フラスコにアラルダイト6097(チバ社製、エポキシ樹脂の商品名、融点150℃)、ε-カプロラクトン111部、テトラブチルチタネート0.011部を仕込み、180℃で5時間反応させることにより、融点81～85℃、水酸基価179 KOH eq/g、エポキシ当量5070の固型樹脂を得た。

実施例 2～5

実施例1と同じ装置を用いて種々のエポキシ樹脂に種々の割合でε-カプロラクトンを反応させ、ラクトン変性エポキシ樹脂を得た。結果

塩化スズを触媒に用いるときは、エステル交換反応をほとんど促進しないので、エステル系の溶媒を用いることも可能である。しかし、チタン系の触媒を用いるときは、エステル交換反応をも促進するため、特にエステル系溶媒はさけるのが望ましい。

このようにして得られたラクトン変性エポキシ樹脂は反応性の高い第1級水酸基を有するので、水酸基と反応する架橋剤、例えばイソシアネート類、メラミン等のアミノ樹脂、フェノール樹脂等を配合した架橋型のコーティング剤として用いることができる。

また、ブロックイソシアネートを配合した粉体塗料にも応用できる。さらに従来のエポキシ樹脂を使っている用途にその可塑性や反応性を改良するために一部添加することもできる。更にこの樹脂の両末端に残っているエポキシ基にアミン類を反応させ、さらに酸で中和することにより、水性樹脂にも応用できる。かかる水性樹脂に水溶性の硬化剤として、メラミン樹脂

を表1に示す。

表

実施例 5	実施例 4	実施例 3	実施例 2	比較例 1	比較例 2
			1000	799416097 (ap130 °C)	エポキシ樹脂
		1000		" 6084 (ap100 °C)	エポキシ樹脂
2000	2250			" 6071 (ap 70 °C)	エポキシ樹脂
500	250	111	250	ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン
0.025	0.025	0.011	0.025	テトラブチルチタネート	テトラブチルチタネート
170	170	180	180	反応温度 (°C)	反応温度 (°C)
6	5	4	4	反応時間 (hrs)	反応時間 (hrs)
302/T	33~35	67~73	61~65	点 (°C)	点 (°C)
190	216	192	166	KOH 量	KOH 量
608	544	1630	3910	当量	当量
				酸価	酸価
				水価	水価
				塩基価	塩基価

三井東圧化学樹脂

ユーバン 62 (商品名)

を用いた。

結果を表2に示す。比較例1、2で明らかなように、ε-カプロラクトンで変性していないエポキシ樹脂からは可塑性のないもろい塗膜しか得られなかつた。しかし本発明のε-カプロラクトンで変性した樹脂は応用例1～8で明らかなように、可塑性、密着性、耐溶剤性のすぐれた硬化塗膜を与えた。

応用例1～8及び比較例1～2

実施例1～5で得たラクトン変性エポキシ樹脂及びε-カプロラクトンで変性していないエポキシ樹脂をエチルモノグリコールアセテートに溶解した後、各種架橋剤を固相分重量でエポキシ樹脂/架橋剤=90/10の割合で配合し、厚さ0.5mmのみが柔軟鋼板に塗布した後、乾燥硬化させた。

架橋剤としては

- (1) HMDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) アダクト

旭化成工業樹脂製ジユラネート

24A-100 (商品名)

- (2) XDI (キシレンジイソシアネート) アダクト

武田薬品工業樹脂製タケネート

D-110N (商品名)

- (3) IPDI (イソホロンジイソシアネート) 5量体

ヒュルス (Huls Chem) 社製

IPDI-T1890 (商品名)

- (4) イソブチル化メラミン

表 2

配 合 硬 化 条 件		応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	応用例 5	比較例 1	応用例 6	応用例 7	応用例 8	比較例 2
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	アラルダイト 6084	実施例 2	実施例 2	実施例 2	アラルダイト 6084
硬 化 条 件	エポキシ樹脂	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	アラルダイト 6084	実施例 2	実施例 2	実施例 2	アラルダイト 6084
	架橋剤	HMDI 7ダクト	HMDI 7ダクト	HMDI 7ダクト	HMDI 7ダクト	HMDI 7ダクト	HMDI 7ダクト	XDI 7ダクト	IPDI 5量体	イソブチル 化メラミン	イソブチル 化メラミン
硬 化 条 件	温度 (°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	150	150
	時間 (min)	120	120	120	120	120	120	120	120	20	20
性 質	鉛筆硬度 (三波 ユニ)	HB	H	HB	B	B	H	H	2H	HB	H
	ゴパン目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100	100/100	100/100	90/100
性 質	耐熱性 500g (cm)	50	50	30	20	50	10	50	50	50	10
	エラクセン	8	9以上	9以上	9以上	9以上	3	9以上	9以上	8	3
性 質	耐屈曲 (2mm)	○	○	×	○	○	×	○	○	○	×
	耐アルカリ性 25°C (5%NaOH 48 hrs)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
性 質	耐酸性 25°C (5%HCl 48 hrs)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
性 質	白化	なし	なし	あり	あり	なし	あり	あり	なし	あり	あり
	耐水性	なし	なし	なし	あり	なし	あり	あり	なし	なし	なし
性 質	50°C 48hrs	ゴパン目 セロテープ	100/100	30/100	100/100	100/100	100/100	0/100	0/100	100/100	0/100
	耐溶剤性 (キシレン)	○	○	△	○	○	×	○	○	○	×

手続補正書 (自発)

昭和56年7月24日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1 事件の表示

特願昭56-50276号

2 発明の名称

変性エポキシ樹脂

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(290)ダイセル化学工業株式会社

4 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル
(4307)弁護士 古 谷 豊

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書9頁5行目と4行目の間に以下の記
載を加入

「さらに本発明の樹脂の両末端のエポキシ基をア

クリル酸やメタクリル酸を反応させてエポキシ
アクリレート樹脂を合成し、これにラジカル開
始剤や光増感剤を添加することにより光硬化性
樹脂或はラジカル硬化性樹脂としてFRPや光硬
化塗料、インキ、接着剤等に応用することがで
きる。」